

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019336

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-434001
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

17.1.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

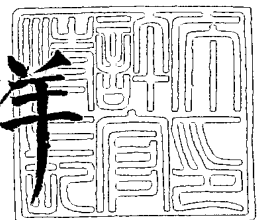
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 4 0 0 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 4 0 0 1]

出 願 人 日 本 電 気 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 9 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 33703960
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/48
C01B 33/113

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 宮地 麻里子

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
【氏名】 山本 博規

【特許出願人】
【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】
【識別番号】 100088328
【弁理士】
【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】
【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201087
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0304683

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、Si 酸化物と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。

【請求項 2】

さらにリチウム金属を含有することを特徴とする請求項 1 記載の二次電池用負極材料。

【請求項 3】

負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、リチウム珪酸塩と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。

【請求項 4】

前記貴金属がPd、Ag、Pt、Au、Rh、Ir、Ru、Os 及びRe からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上の金属であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか記載二次電池用負極材料。

【請求項 5】

Si の原子数と貴金属の原子数との比を $a : y$ で表したとき、 $0.01 < y/a$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれか記載の二次電池用負極材料。

【請求項 6】

Si の原子数とOの原子数との比を $1 : z$ で表したとき、 $0.8 \leq z \leq 2$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれか記載二次電池用負極材料。

【請求項 7】

一部あるいは全てがアモルファス構造をとることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれか記載の二次電池用負極材料。

【請求項 8】

負極集電体の少なくとも片面に、請求項 1 乃至 7 いずれか記載の二次電池用負極材料を含む負極活物質が膜状構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 9】

前記活物質層が真空成膜法により形成されていることを特徴とする請求項 8 記載の二次電池用負極。

【請求項 10】

前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする請求項 9 記載の二次電池用負極。

【請求項 11】

負極集電体の少なくとも片面に、請求項 1 乃至 7 いずれか記載の二次電池用負極材料を含む負極活物質が粒子構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 12】

前記負極活物質が機械的処理により形成されていることを特徴とする請求項 11 記載の二次電池用負極。

【請求項 13】

前記負極活物質が真空成膜法により形成されていることを特徴とする請求項 11 記載の二次電池用負極。

【請求項 14】

前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする請求項 13 記載の二次電池用負極。

【請求項 15】

前記負極活物質がさらに熱処理を施されていることを特徴とする請求項 12 乃至 14 いずれか記載の二次電池用負極。

【請求項 16】

前記負極集電体の中心線平均粗さ (Ra) が、前記負極集電体の厚みの $1/10$ 以上で

あることを特徴とする請求項 8 乃至 1 5 いずれか記載の二次電池用負極。

【請求項 1 7】

請求項 8 乃至 1 6 いずれか記載の二次電池用負極を具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池用負極材料、二次電池用負極およびそれを用いた二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用負極、二次電池用負極およびそれを構成要素とする二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの二次電池には小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。

【0003】

これらの二次電池の負極には、高エネルギー密度でかつ軽量という観点から金属リチウムを用いられることもあるが、この場合充放電サイクルの進行にともない、充電時にリチウム表面に針状結晶（デンドライト）が析出し、この結晶がセパレータを貫通し、内部短絡を起こし、電池の寿命が短くなるという問題点があった。これに対し、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極として用いた場合、充放電サイクルを良好に繰り返すことができるが、黒鉛材料は金属リチウム、リチウム合金と比較しその容量は小さく、初回充放電における不可逆容量が大きく充放電効率が低いためエネルギー密度が小さくなるという課題があった。

【0004】

エネルギー密度を高める材料として、最近、Siを負極活物質として用いることが検討されている。このような負極材料を用いることによって、高容量の負極が得られるとされている。この種のSiを用いた負極は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出が多く、高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に電極活物質自体が膨脹収縮するために微粉化が進行し、初回充放電における不可逆容量が大きく、また充放電サイクル寿命が短いという問題点があった。

【0005】

負極の微粉化を防ぐ対策として、Si酸化物を活物質として用いる方法が報告されている。上記報告において、Si酸化物を活物質として用いることにより活物質単位質量あたりの体積膨脹収縮を減らすことができるためサイクル特性の向上が確認されたが、酸化物の導電性が低いため、集電性が低下し、不可逆容量が大きいという問題点を有していた。

【特許文献1】 特許第2997741号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、集電性を向上させ、初回充放電での充放電効率が高く、エネルギー密度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の通りである。このような本発明によれば、初回充放電での充放電効率が高く、エネルギー密度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供できる。

〔1〕 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、Si酸化物と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。

〔2〕 さらにリチウム金属を含有することを特徴とする前記〔1〕記載の二次電池用負極材料。

〔3〕 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、リチウム珪酸塩と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。

〔4〕前記貴金属がPd、Ag、Pt、Au、Rh、Ir、Ru、Os及びReからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の金属であることを特徴とする前記〔1〕乃至〔3〕いずれか記載の二次電池用負極材料。

〔5〕Siの原子数と貴金属の原子数との比を $a:y$ で表したとき、 $0.01 < y/a$ であることを特徴とする前記〔1〕乃至〔4〕いずれか記載の二次電池用負極材料。

〔6〕Siの原子数とOの原子数との比を $1:z$ で表したとき、 $0.8 \leq z \leq 2$ であることを特徴とする前記〔1〕乃至〔5〕いずれか記載の二次電池用負極材料。

〔7〕一部あるいは全てがアモルファス構造をとることを特徴とする前記〔1〕乃至〔6〕いずれか記載の二次電池用負極材料。

〔8〕負極集電体の少なくとも片面に、前記〔1〕乃至〔7〕いずれか記載の二次電池用負極材料を含む負極活物質が膜状構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。

〔9〕前記活物質層が真空成膜法により形成されていることを特徴とする前記〔8〕記載の二次電池用負極。

〔10〕前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする前記〔9〕記載の二次電池用負極。

〔11〕負極集電体の少なくとも片面に、前記〔1〕乃至〔7〕いずれか記載の二次電池用負極材料を含む負極活物質が粒子構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。

〔12〕前記負極活物質が機械的処理により形成されていることを特徴とする前記〔11〕記載の二次電池用負極。

〔13〕前記負極活物質が真空成膜法により形成されていることを特徴とする前記〔11〕記載の二次電池用負極。

〔14〕前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする前記〔13〕記載の二次電池用負極。

〔15〕前記負極活物質がさらに熱処理を施されていることを特徴とする前記〔12〕乃至〔14〕いずれか記載の二次電池用負極。

〔16〕前記負極集電体の中心線平均粗さ(Ra)が、前記負極集電体の厚みの $1/10$ 以上であることを特徴とする前記〔8〕乃至〔15〕いずれか記載の二次電池用負極。

〔17〕前記〔8〕乃至〔16〕いずれか記載の二次電池用負極を具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、初回充放電での充放電効率が高くかつ、エネルギー密度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

図1は本発明の一実施形態である非水電解液二次電池の負極の断面図である。このように本発明の二次電池用負極は、集電体5aの少なくとも片面に活物質層1aを有するものである。また、図4に示すように、集電体5aの両面に活物質層1aを有する実施形態とすることもできる。活物質層1aは、充放電の際Liを吸蔵あるいは放出する負極部材であり、本発明の二次電池用負極材料で形成されるものである。

【0010】

本発明の二次電池用負極材料の第1の実施形態は、Si酸化物および貴金属を構成要素として含有する二次電池用負極材料である。Si酸化物は、 SiO_x ($0 < x \leq 2$) で表されるSiの酸化物である。好ましくは、 $0.8 \leq x < 2$ となるSi酸化物である。貴金属は、Pd、Ag、Pt、Au、Rh、Ir、Ru、Os及びReからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の金属であり、合金であってもよい。本発明の二次電池用負極材料は、さらにリチウム金属を含有する形態とすることもできる。

【0011】

本発明の二次電池用負極材料の第2の実施形態は、リチウム珪酸塩と貴金属とを構成要素として含有する二次電池用負極材料である。リチウム珪酸塩は、 $y(\text{Li}_2\text{O}) + z(\text{SiO}_2)$ で表されるものである。ストイキオメトリーでもノンストイキオメトリーでも良い。好ましくは、 $\text{Li}_{y'}\text{SiO}_{z'}$ ($0 < y'$ 、 $0 < z' \leq 4$) で表されるものである。

【0012】

このような二次電池用負極材料によれば、初回充放電効率が高く、エネルギー密度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供することができる。そのメカニズムは以下のように推定される。本発明の構成の二次電池用負極材料を活物質に用いると、Siを含むため、エネルギー密度が向上する。また、活物質層中に導電パスが形成され、負極の集電性が向上し、放電時にもLiが活物質中から脱離できるため、充放電効率を増加させることができる。さらに、電解液に対する耐食性や耐酸化性が向上し、サイクル後の負極集電性が向上する。

【0013】

本発明の二次電池用負極材料において、Siの原子数と貴金属の原子数との比を $a:y$ で表したとき、 $0.01 < y/a$ であることが好ましい。また、 $y/a \leq 1$ であることが好ましい。 $0.05 \leq y/a \leq 0.50$ であることがより好ましい。また、本発明の二次電池用負極材料において、Siの原子数とOの原子数との比を $1:z$ で表したとき、 $0.8 \leq z \leq 2$ であることが好ましい。 $1 \leq z < 2$ であることがより好ましい。

【0014】

また、リチウムを含む場合の本発明の二次電池用負極材料において、Liの原子数とSiの原子数との比(Li/Si)は、 $0.1 \sim 8$ であることが好ましい。

【0015】

活物質層1aは膜状構造をとることができ、CVD、蒸着、スパッタ、めっき法等により作ることができる。真空成膜法により形成されることが好ましく、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法により成膜されることが好ましい。例えば、スパッタ法または蒸着法による場合、Si酸化物と貴金属、Si酸化物と貴金属とリチウム金属又はリチウム珪酸塩と貴金属を同時にターゲットとする、あるいは交互にターゲットを切り替える方法により、活物質層1aを作製することができる。CVD法による場合、ソース(原料ガス)を交互に切り替えることにより、活物質層1aを作製することができる。また、めっき法で貴金属を成膜し、その後CVD、蒸着、スパッタ法によりSi酸化物を成膜し、貴金属膜とSi酸化物膜とを積層する方法により活物質層1aを作製することができる。活物質層1aを形成する二次電池用負極材料は、微結晶構造あるいはアモルファス構造をとることができ、アモルファス構造を含むことが望ましい。二次電池用負極材料を構成するための原料は、活物質層1a中に均一に分布していることが望ましい。活物質層1aの厚みは通常 $0.1 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ である。好ましくは、 $0.1 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ である。また、前記Si酸化物にボロン・リン・砒素・アンチモンのうちいずれかをドーピングし抵抗率を下げてもよい。活物質層1a中には、SnやSn酸化物等他のLi吸蔵物質を含んでいてもよく、またTiやFe等他の金属を含んでいても良い。

【0016】

また、活物質層1aは、粒子形状を持つ負極活物質を構成要素としてもよい。図2および図3に、活物質層1aを構成する負極活物質粒子である複合体2aの一例の断面図を示す。複合体2aは、Si酸化物3aおよび貴金属4aから形成される混合物または化合物とすることができる。複合体2aは、図2に示すようにSi酸化物3aのマトリックス中に貴金属4aが存在する構造、または貴金属4aのマトリックス中にSi酸化物3aが存在する構造をとることができる。また、複合体2aは、図3に示すようにSi酸化物3a粒子と貴金属4a粒子が凝集した構造をとることができる。また、この複合体は、Si酸化物、貴金属およびリチウム金属から形成される混合物または化合物とすることもでき、リチウム珪酸塩及び貴金属から形成される混合物または化合物とすることもできる。このとき、Si酸化物またはリチウム珪酸塩のマトリックス中に貴金属またはリチウム金属が存在する構造や、貴金属のマトリックス中にSi酸化物またはリチウム珪酸塩またはリチ

ウム金属が存在する構造をとることができる。さらに、S i 酸化物粒子と貴金属粒子とリチウム金属粒子が凝集した構造、またはリチウム珪酸塩粒子と金属粒子とが凝集した構造をとることができる。複合体 2 a を構成する各原料の粒子径は、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。複合体 2 a で構成される活物質層 1 a を形成する二次電池用負極材料は、微結晶構造あるいはアモルファス構造をとり、アモルファス構造を含むことが望ましい。二次電池用負極材料を構成するための原料は、複合体 2 a 中に均一に分布することが望ましい。活物質層 1 a 中には、S n や S n 酸化物等他の L i 吸蔵物質を含んでいてもよく、また T i や F e 等他の金属を含んでいても良い。

【0017】

このような粒子形状を持つ負極活物質となる複合体 2 a は、S i 酸化物 3 a と貴金属 4 a を機械的処理を行って形成することが望ましい。例えば、ボールミルやジェットミルによる機械的な粉碎と圧接、あるいは乳鉢を用いた圧接処理や、機械式乾式粒子複合法により、複合体 2 a を形成することが望ましい。ガスアトマイズ法により行うことも好ましい。また、混合する際に熱処理を行い、部分的に S i 酸化物 3 a または貴金属 4 a を溶かして融合させることが好ましい。

【0018】

または、CVD、蒸着、スパッタ、メッキ法等により複合体 2 a のバルクを形成した後、粉碎処理または分級を行い、粒子形状の複合体 2 a を得ることができる。真空成膜法により形成されることが好ましく、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法により成膜されることが好ましい。例えば、スパッタ法または蒸着法による場合、S i 酸化物と貴金属、S i 酸化物と貴金属とリチウム金属又はリチウム珪酸塩と貴金属を同時にターゲットとする、あるいは交互にターゲットを切り替える方法により、複合体 2 a のバルクを作製することができる。CVD法による場合、ソース（原料ガス）を交互に切り替えることにより、複合体 2 a のバルクを作製することができる。また、めっき法で貴金属を成膜し、その後 CVD、蒸着、スパッタ法により S i 酸化物を成膜し、貴金属膜と S i 酸化物膜とを積層する方法により複合体 2 a のバルクを作製することができる。複合体 2 a のバルクを得た後、粉碎処理または分級を行い、粒子形状の複合体 2 a を得ることができる。

【0019】

複合体 2 a は、バルクもしくは粒子の状態で熱処理を行い、部分的に S i 酸化物 3 a または貴金属 4 a を溶かして融合させることが好ましい。

【0020】

複合体 2 a を形成する二次電池用負極材料は、微結晶構造あるいはアモルファス構造をとることができる、アモルファス構造を含むことが望ましい。二次電池用負極材料を構成するための原料は、活物質層 1 a 中に均一に分布していることが望ましい。活物質層 1 a の厚みは通常 $0.1\mu\text{m}$ ~ $250\mu\text{m}$ である。好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ である。また、前記 S i 酸化物にボロン・リン・砒素・アンチモンのうちいずれかをドーブし抵抗率を下げてよい。活物質層 1 a 中には、S n や S n 酸化物等他の L i 吸蔵物質を含んでいてもよく、また T i や F e 等他の金属を含んでいても良い。

【0021】

活物質層 1 a は、上記複合体 2 a を、カーボンブラック等の導電付与剤、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のフッ素系と、有機化合物あるいは導電性の結着剤（導電付与剤を含む）を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の溶剤に分散させ、混練したものを銅箔等の集電体 5 a に塗布したものとすることができる。

【0022】

導電付与剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限なく使用できる。たとえば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維および金属粉、金属繊維、またはポリフェニレン誘導体、ポリアセチレンなどの導電性材料（導電付与剤）を 1 種またはこれらの混合物として含ませることができる。導電付与剤

の活物質層への添加量は、負極材料に対して例えば0.01～50質量%程度、好ましくは0.4～10質量%程度である。結着剤としては、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、澱粉、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、EPDM、スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシドを挙げることができ、この中でもポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらの1種又は2種以上の組合せを用いることができる。

【0023】

集電体5aは、充放電の際、電流を電池の外部に取り出す、あるいは外部から電池内に電流を取り込む電極である。この集電体5aは導電性の金属であれば特に制限はなく、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデン等の単体金属またはそれらの合金が挙げられる。また、この集電体5aの厚みは、強度を保てるような厚みとすることが好ましいことから4～100 μm であることが好ましく、エネルギー密度を高める観点から5～30 μm であることがさらに好ましい。また、活物質層1aとの密着性を上げるために、集電体4aの中心線平均粗さ(Ra)は、集電体4aの厚みの1/10以上であることが好ましく、1/5以上であることがさらに好ましい。

【0024】

本発明の二次電池は、上記のような負極を有するものであり、その他、正極、セパレータ、電解液等を併せて容器に収容した形態となるものである。

【0025】

本発明の二次電池における正極は、 Li_xMO_2 （ただしMは、単一あるいは複数種の金属を表し、少なくとも1つの遷移金属を表す。）である複合酸化物、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_3 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{C}_{1-y}\text{O}_2$ などと、カーボンブラック等の導電性物質と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着剤とをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤に分散させ混練し、この混練物をアルミニウム箔等の基体上に塗布したものをを用いることができる。

【0026】

また、本発明の二次電池において用いることのできるセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムを用いることができる。

【0027】

また、本発明の二次電池において用いることのできる容器の形状は、たとえば、有底円筒形、有底角筒形、袋状を用いることができる。上記容器は、例えば、フィルム材、金属板等から形成することができる。上記金属板から作製された容器（金属缶）は、アルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケルなどから形成することができる。上記容器を構成するフィルム材としては、金属フィルム、熱可塑性樹脂などの樹脂製フィルム、金属層と樹脂層を含む複合フィルム（例えば、可撓性を有する金属層の片面または両面を熱可塑性樹脂のような樹脂層で被覆した構成のラミネートフィルム）等を挙げることができる。中でも、ラミネートフィルムは、軽量で、強度が高く、かつ外部からの水分の侵入を防止することができるため、望ましい。上記金属フィルムは、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケルなどの板材から形成することができる。上記複合フィルムを構成する樹脂層は、例えば、熱可塑性樹脂から形成することができる。上記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィンなどが挙げられる。上記樹脂層は、1種類の樹脂もしくは2種類以上の樹脂からそれぞれ形成することができる。上記複合フィルムの金属層は、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケルなどから形成することができ、1種類の金属もしくは2種類以上の金属から形成することができる。中でも、電池内部への水の侵入を防げるアルミニウムから形成することが望ましい。上記複合フィルムを用いて作製された容器の封止は、例えば、ヒートシールによりなされる。このため、

容器の内面には、熱可塑性樹脂を配することが望ましい。前記熱可塑性樹脂の融点は、100℃以上、更に望ましくは140℃～250℃の範囲にあるものが好ましい。前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィンなどが挙げられる。特に、融点が150℃以上のポリプロピレンを用いるのは、ヒートシール部の封止強度が高くなるため、望ましい。上記フィルム材及び金属板の厚さは、高いエネルギー密度を得るためには、0.5mm以下であることが望ましい。フィルム材及び金属板の厚さが0.5mmを超えると、リチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度の向上が阻害される恐れがある。また、フィルム材及び金属板の厚さは、0.05mm以上にすることがより好ましい。フィルム材及び金属板の厚さを前記範囲にすることによって、容器の強度を確保することができると共に、リチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度の向上を図ることが可能になる。これにより、容器の強度を確保しつつ、電池の薄型化・軽量化を実現することができる。

【0028】

また、本発明の二次電池は、負極と、乾燥空気又は不活性気体雰囲気において、正極と上記セパレータを介して積層、あるいは積層したものを巻回した後に、上記容器に封入することができる。

【0029】

また、電解液としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類；1,2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

【実施例】

【0030】

以下に実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

【0031】

(実施例1)

図1に示す構成の負極を作製した。

【0032】

活物質層1aを構成するSi酸化物としてSiO₂、貴金属としてAuを用いた。集電体5aとして厚さ25μmで中心線平均粗さ(Ra)が2.5μmの電解銅箔を用いた。蒸着法にて、SiO₂及びAuの二つの蒸着源を用いてSiO₂及びAuを同時に蒸着し、5μmの活物質層1aを形成し、負極とした。Au/Siの原子数比は、0.1となるように調整した。

【0033】

次にその負極を用いてコイン型電池を作製した。正極活物質には、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 の粉末を用い、 LiCoO_2 粉末：黒鉛：PVDF = 90：6：4 の質量比となるよう混合し、溶媒としてN-メチルピロリドンを用いたスラリーを形成した。このスラリーを十分に混練後、厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔に塗布した。これを 120°C で1時間乾燥後、ローラープレスにより加圧成型し、正極とした。電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との3：7の混合溶媒に 1mol/l の LiPF_6 を溶解したものを用いた。

【0034】

作製した電池について、充電電流 1mA 、充電終止電圧 4.2V で充電し、放電電流 1mA 、放電終止電圧 2.7V で放電させる充放電サイクル試験を実施した。

【0035】

(実施例2)

貴金属としてAgを用いた。また、Siと SiO_2 を同時蒸着することによりO/Siの原子数の比が0.8となるように調整した。また、活物質層中のAg/Siの原子数の比が0.1となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0036】

(実施例3)

貴金属としてPdを用いた。また、活物質層中のPd/Siの原子数の比が0.2となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0037】

(実施例4)

貴金属としてPtを用いた。また、Siと SiO_2 を同時蒸着することによりO/Siの原子数の比が1.5となるように調整した。また、活物質層中のPt/Siの原子数の比が0.2となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0038】

(実施例5)

貴金属としてRhを用いた。また、活物質層中のRh/Siの原子数の比が0.25となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0039】

(実施例6)

貴金属としてIrを用いた。また、活物質層中のIr/Siの原子数の比が0.1となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0040】

(実施例7)

貴金属としてRuを用いた。また、活物質層中のRu/Siの原子数の比が0.01となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0041】

(実施例8)

貴金属としてOsを用いた。また、活物質層中のOs/Siの原子数の比が0.05となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0042】

(実施例9)

貴金属としてReを用いた。また、活物質層中のRe/Siの原子数の比が0.3とな

るように調整を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0043】

(実施例 10)

貴金属として Au と Pd を用いた。また、蒸着源として SiO、Au 及び Pd を用いて同時蒸着を行い、活物質層中の $(Au + Pd) / Si$ の原子数の比が 0.4 となるように調整を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0044】

(実施例 11)

金属として Pt と Pd を用いた。また、蒸着源として SiO、Pt 及び Pd を用いて同時蒸着を行い、活物質層中の $(Pt + Pd) / Si$ の原子数の比が 0.5 となるように調整を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0045】

(実施例 12)

金属として Au と Ru を用いた。また、蒸着源として SiO、Au 及び Ru を用いて同時蒸着を行い、活物質層中の $(Au + Ru) / Si$ の原子数の比が 0.75 となるように調整を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0046】

(実施例 13)

活物質層の作製方法として、蒸着法の代わりにスパッタ法を用いた。また、Si と SiO₂ を同時スパッタすることにより、活物質層中の O/Si の原子数の比が 1.9 となるように調整した。活物質層中の Au/Si の原子数の比は 0.7 となるように調整を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0047】

(実施例 14)

活物質層の作製方法として、蒸着法の代わりにスパッタ法を用いて、SiO と Au を交互に成膜した。また、活物質層中の Au/Si の原子数の比が 1 となるように調整を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0048】

(実施例 15)

活物質層の作製方法として、蒸着法を用いて SiO と Au を交互に成膜した。また、活物質層中の Au/Si の原子数の比が 1 となるように調整を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0049】

(比較例 1)

貴金属を用いずに SiO のみを蒸着して負極作製を行った。これ以外は、実施例 1 と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

【0050】

電池組立前の負極にて X 線回折測定を行ったところ、実施例 1 ～ 15 および比較例 1 の活物質層 1a はアモルファス構造をとっていることを確認した。また、上記負極で 1 時間のアルゴンイオンエッチング後に X 線光電子分光で元素組成を測定したところ、実施例 1 ～ 15 および比較例 1 における O/Si の原子数比は 0.8 ～ 1.9 の値をとることを確認した。

【0051】

実施例 1 ～ 15 および比較例 1 の、比較例 1 に対する相対的な放電容量エネルギー密度 (活物質層単位体積当たり) を表 1 に示す。また、実施例 1 ～ 15 および比較例 1 の初回充放電効率および容量維持率を表 1 に示す。容量維持率は下記式 (1) の計算式にて算出した。

【0052】

式 (1) : 容量維持率 (%) =

(100サイクル目における放電容量) / (5サイクル目における放電容量) × 100
 実施例 1～15 では、比較例 1 に対する放電容量エネルギー密度の値は 1.7 倍以上を示した。また、実施例 1～15 および比較例 1 とともに容量維持率は 80% 以上となり、良好なサイクル特性が得られた。比較例 1 はサイクル特性が良好であったものの、貴金属を加えていないために初回充放電効率が 25% と不十分であった。一方、貴金属を加えることで導電性を改善している実施例 1～15 では、比較例 1 と比べて初回充放電効率が 59% 以上高い値を示した。このように、実施例 1～15 により、初回充放電効率が高く、エネルギー密度が高くかつサイクル特性の良い電池を提供できることが証明できた。

【0053】

【表 1】

	貴金属	原子数比		活物質層 作製方法	初回充放電 効率 (%)	比較例 1 に対する 負極放電容量 エネルギー密度	容量 維持率 (%)
		貴金属/Si	O/Si				
実施例 1	Au	0.1	1	蒸着法	87	3.2	80
実施例 2	Ag	0.1	0.8	蒸着法	86	3.1	82
実施例 3	Pd	0.2	1	蒸着法	88	2.9	81
実施例 4	Pt	0.2	1.5	蒸着法	87	2.9	83
実施例 5	Rh	0.25	1	蒸着法	87	2.8	84
実施例 6	Ir	0.1	1	蒸着法	85	3.1	81
実施例 7	Ru	0.01	1	蒸着法	84	3.3	82
実施例 8	Os	0.05	1	蒸着法	85	3.2	83
実施例 9	Re	0.3	1	蒸着法	87	2.7	82
実施例 10	Au+Pd	0.4	1	蒸着法	86	2.5	80
実施例 11	Pt+Pd	0.5	1	蒸着法	87	2.3	82
実施例 12	Au+Ru	0.75	1	蒸着法	87	2.0	81
実施例 13	Au	0.7	1.9	スパッタ法	86	2.0	83
実施例 14	Au	1	1	スパッタ法	85	1.7	83
実施例 15	Au	1	1	蒸着法	87	1.7	84
比較例 1	-		1	蒸着法	25	1.0	80

【0054】

(実施例 16)

Si 酸化物として、平均粒径 5 μ m の非晶質 SiO 粒子を用い、貴金属として、平均粒径 1 μ m の Au 粒子を用い、また、粒径 1 mm のリチウム金属を用いた。非晶質 SiO 粒子、Au 粒子、リチウム金属粒子を Li と Si と Au の原子数の比が 20 : 10 : 1 となるように配合し、その後このようにして調整した粉末を遊星型ボールミル装置で 12 時間機械的な圧接を繰り返した。ボールミル容器および直径 10 mm のボールはジルコニア製で、粉末調製およびボールミルは Ar 雰囲気で行った。さらに、Ar 雰囲気中で 1100 $^{\circ}$ C、1 時間の熱処理を施し、粒径 5 μ m の活物質粒子を形成した。活物質粒子粉末：PVDF = 90 : 10 の質量比となるように、PVDF の N-メチルピロリドン溶液と活物質粉末とを混練し、得られたスラリーを厚さ 20 μ m で表面粗さが 5 μ m の電解銅箔に塗布した。これを 120 $^{\circ}$ C で 1 時間乾燥後、ローラープレスにより電極塗布部における体積充填率が 60% となるまで加圧成型し、スリットした後負極とした。

【0055】

次にその負極を用いて角型ラミネート電池を作製した。正極活物質には、平均粒径 10 μ m の LiCoO₂ の粉末を用い、LiCoO₂ 粉末：黒鉛：PVDF = 90 : 6 : 4 の質量比となるよう混合し、溶媒として N-メチルピロリドンを用いたスラリーを形成した。このスラリーを十分に混練後、厚さ 20 μ m の Al 箔に塗布した。これを 120 $^{\circ}$ C で 1 時間乾燥後、ローラープレスにより加圧成型し、スリットした後、正極とした。電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との 3 : 7 の混合溶媒に 1 mol/l の LiPF₆ を溶解したものをを用いた。

【0056】

作製した電池について、充電電流 0.9 A、充電終止電圧 4.2 V で充電し、放電電流 0.9 A、放電終止電圧 2.7 V で放電させる充放電サイクル試験を実施した。

【0057】

(実施例 17)

貴金属として平均粒径 1 μ m の Ag 粒子を用いた。これ以外は、実施例 16 と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

【0058】

(実施例 18)

貴金属として平均粒径 1 μ m の Pt 粒子を用いた。また、非晶質 SiO 粒子とリチウム金属粒子の代わりに、平均粒径 10 μ m の Li_2SiO_3 粒子を用いた。 Li_2SiO_3 粒子中の Si と、Pt 粒子の原子数の比が 10 : 1 となるように配合し、平均粒径 10 μ m の負極活物質を得た。これ以外は、実施例 16 と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

【0059】

(実施例 19)

貴金属として平均粒径 1 μ m の Pd 粒子を用いた。蒸着法にて、SiO 及び Pd の二つの蒸着源を用いて SiO 及び Pd を同時に蒸着し、活物質のバルクを形成した後、粉碎および分級を行った。得られた粒子に実施例 16 と同様の熱処理を行い、粒径 1 μ m の活物質を形成した。これ以外は、実施例 16 と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

。

【0060】

(比較例 2)

貴金属 4a を用いずに電極作製を行った。これ以外は、実施例 16 と同様の方法にて角型電池を作製した。

【0061】

実施例 16 ~ 19 および比較例 2 の、比較例 2 に対する相対的な放電容量エネルギー密度（活物質層単位体積当たり）を表 2 に示す。また、実施例 16 ~ 19 および比較例 2 の初回充放電効率および容量維持率を表 2 に示す。容量維持率は前記（1）式を用いて算出した。

【0062】

実施例 16 ~ 19 では、比較例 2 に対する放電容量エネルギー密度の値が 2.3 倍以上を示した。また、実施例 16 ~ 19 および比較例 2 とともに容量維持率は 80 % 以上となり、良好なサイクル特性が得られた。比較例 2 はサイクル特性が良好であったものの、貴金属を加えていないために初回充放電効率が 25 % と不十分であった。一方、金属を加えることで導電性を改善している実施例 16 ~ 19 では、初回充放電効率が 59 % 以上高い値を示した。このように、実施例 16 ~ 19 により、初回充放電効率が高く、エネルギー密度が高くかつサイクル特性の良い電池を提供できることが証明できた。

【0063】

【表 2】

	貴金属	初回充放電 効率 (%)	比較例 2 に対する 負極放電容量 エネルギー密度	容量 維持率 (%)
実施例 16	Au	86	2.4	81
実施例 17	Ag	85	2.4	80
実施例 18	Pt	84	2.3	82
実施例 19	Pd	86	2.4	81
比較例 2	-	25	1.0	80

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】本発明の一実施形態である非水電解液二次電池の負極の断面図である。

【図 2】本発明における負極活物質の一実施形態の断面図である。

【図 3】本発明における負極活物質の一実施形態の断面図である。

【図 4】本発明の一実施形態である非水電解液二次電池の負極の断面図である。

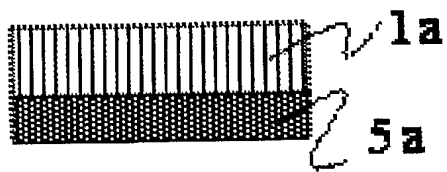
【符号の説明】

【 0 0 6 5 】

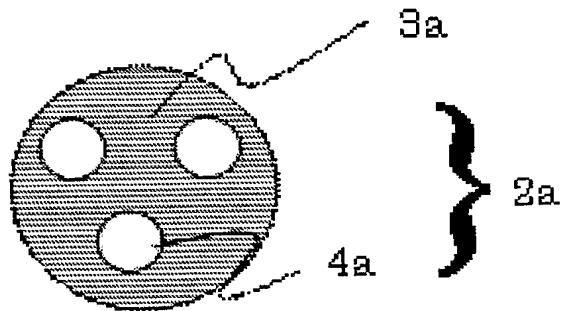
- 1 a . . . 活物質層
- 2 a . . . 複合体
- 3 a . . . S i 酸化物
- 4 a . . . 貴金属
- 5 a . . . 集電体

【書類名】 図面

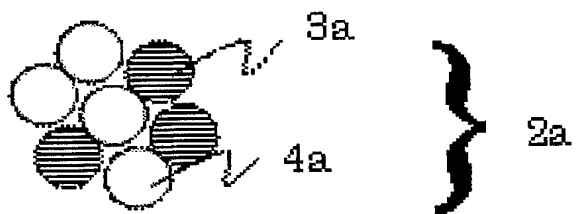
【図 1】



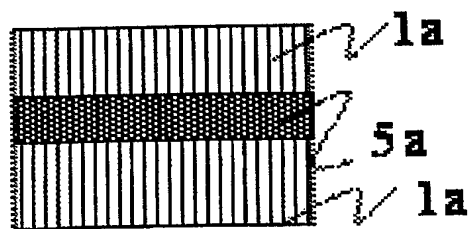
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 初回充放電効率が高く、エネルギー密度が高くかつサイクル特性の良い二次電池を形成するための二次電池用負極材料、二次電池用負極及びそれを用いた二次電池を提供すること。

【解決手段】 S i 酸化物と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料とする。さらにリチウム金属を含むことが好ましい。あるいは、リチウム珪酸塩と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料とする。このような二次電池用負極材料を含む負極活物質が膜状構造又は粒子構造を形成した活物質層を有する二次電池用負極とする。また、その二次電池用負極を用いた二次電池とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 3 4 0 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気株式会社